

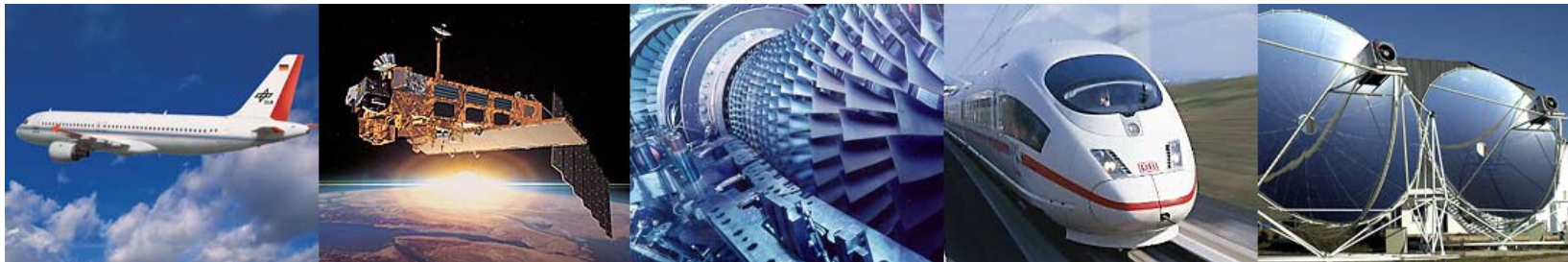
# Überblick über die Verfahren der Wasserelektrolyse und Forschungsergebnisse sowie Forschungsbedarf bei der alkalischen Elektrolyse

Günter Schiller

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)  
Institut für Technische Thermodynamik  
Pfaffenwaldring 38-40, 70569 Stuttgart



## Das DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt



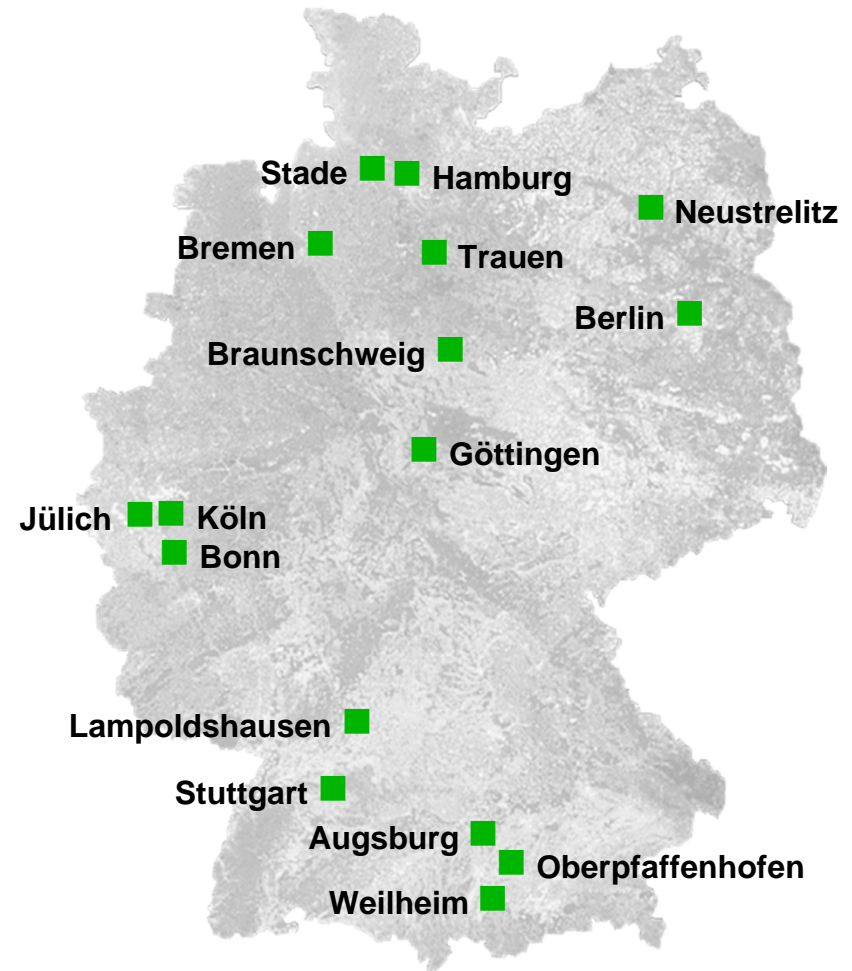
- Forschungseinrichtung: Luftfahrt, Raumfahrt, Verkehr, Energie
- Raumfahrt-Agentur
- Projektträger



## Standorte und Personal

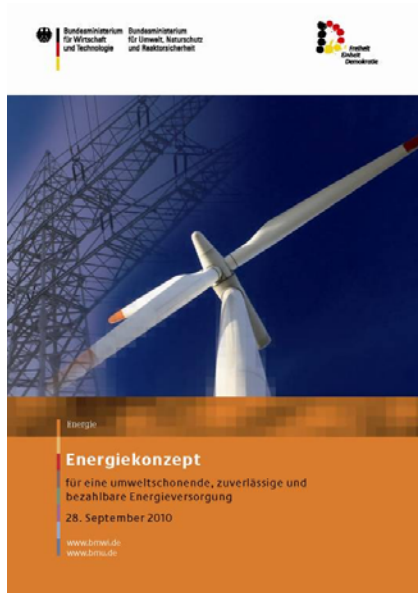
Circa 7.000 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter arbeiten in 32 Instituten und Einrichtungen in  
■ 16 Standorten.

Büros in Brüssel,  
Paris und Washington.

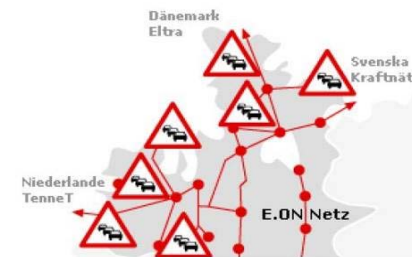


# Maximierung der Energiebereitstellung aus emissionsfreien, regenerativen Energiesystemen

Bis zu 40% der benötigten Energie aus Windkraft bis 2030



Energiekonzept 2030  
der Bundesregierung  
Sept. 2010



Leistungsengpässe

Aktuelle Engpässe im nord-westlichen 110 kV-Netz

Netzregion	Installierte Netzkapazität 2008/2009 [MW]	Dezentrale Energie-Anlagen 2008/2009 [MW]
Nordfriesland	310	840
Dithmarschen	370	565
Ostholstein	306	390

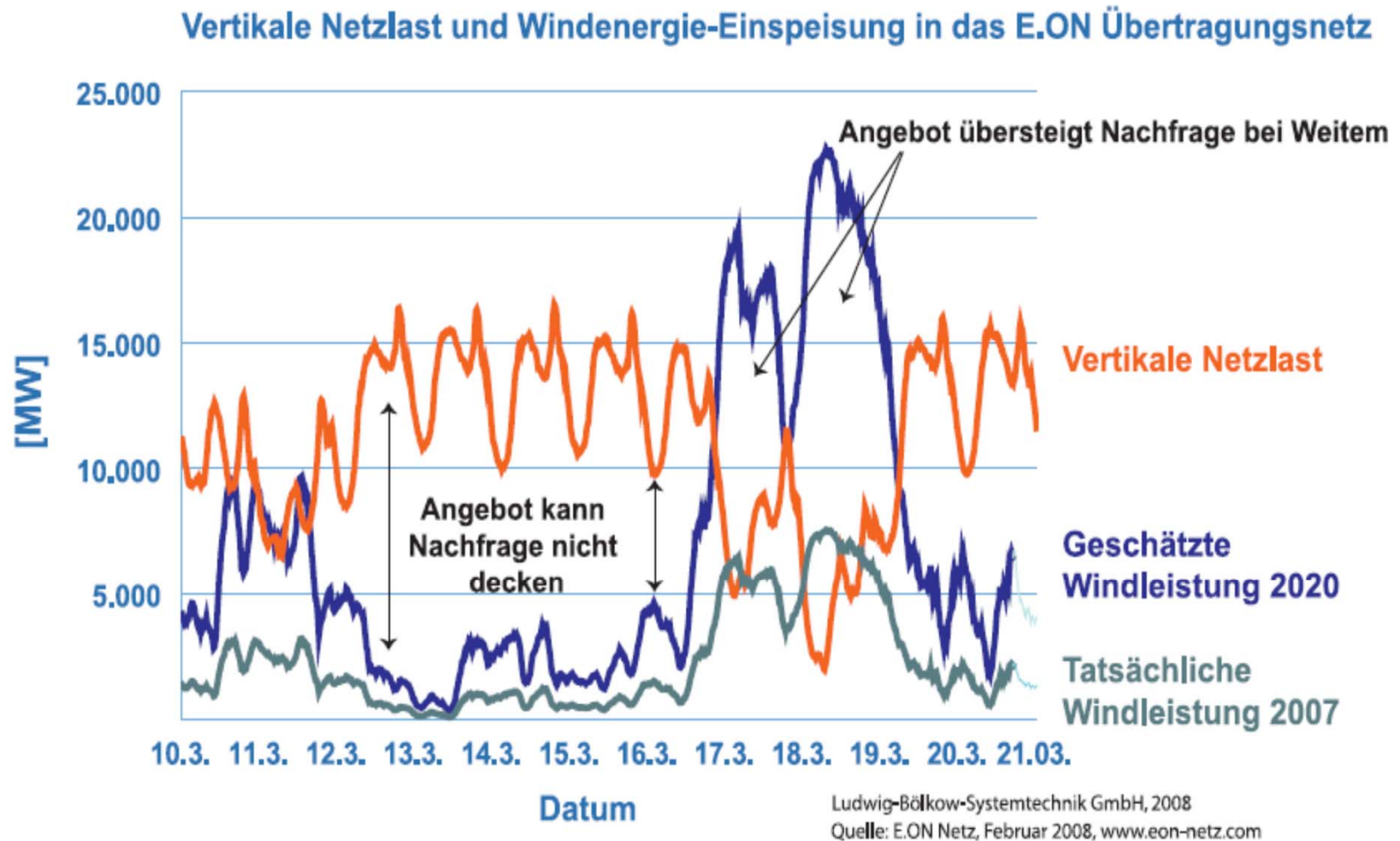
- Kopplung mit Speicher notwendig
- Netzstabilisierung, Netzentlastung
- Business Case, Regenerative Energiebereitstellung

-Quelle: POTENZIALE DER WIND-WASSERSTOFF-TECHNOLOGIE IN DER FREIEN UND HANSESTADT HAMBURG UND IN SCHLESWIG-HOLSTEIN; LBST 2010





# Fluktuierende regenerative Stromerzeugung



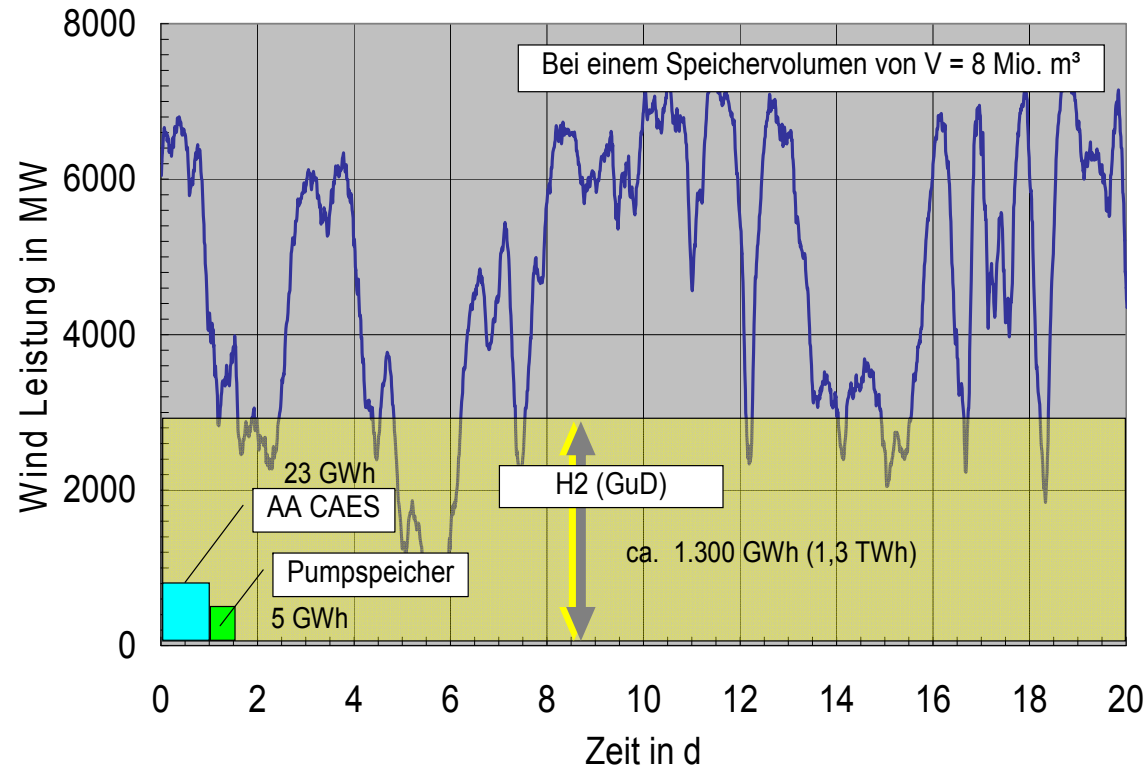
# Alternative Stromspeicher

		Pumpspeicher	Druckluftspeicher	Wasserstoff
Speicherhöhe	[m]	100	-	-
Speicherdruck	[bar]	-	80	80
Speichertemperatur	[° C]	20	20	20
$\eta_{\text{Erzeugung}}$	[%]	-	?	75
$\eta_{\text{Einspeicherung}}$	[%]	90	85	85
$\eta_{\text{Ausspeicherung}}$	[%]	90	85	85
$\eta_{\text{Verstromung}}$	[%]	-	?	50
Heizwert	[kWh/Nm <sup>3</sup> ]	-	?	2,8
Mech. Speicherdichte	[kWh/m <sup>3</sup> ]	0,22	1,59	1,82
Chem. Speicherdichte	[kWh/m <sup>3</sup> ]	0,00	0,00	69,72
<b>Gesamt Speicherdichte</b>	<b>[kWh/m<sup>3</sup>]</b>	<b>0,22</b>	<b>1,59</b>	<b>71,54</b>
$\eta_{\text{Zyklus}}$	[%]	81	?	27
Nachhaltigkeit	[☺/☹/☹]	☺/☹	☺/☹	☺

Quelle: Hamelmann, FH Lübeck



## Vergleich von Netto-Speicherkapazitäten



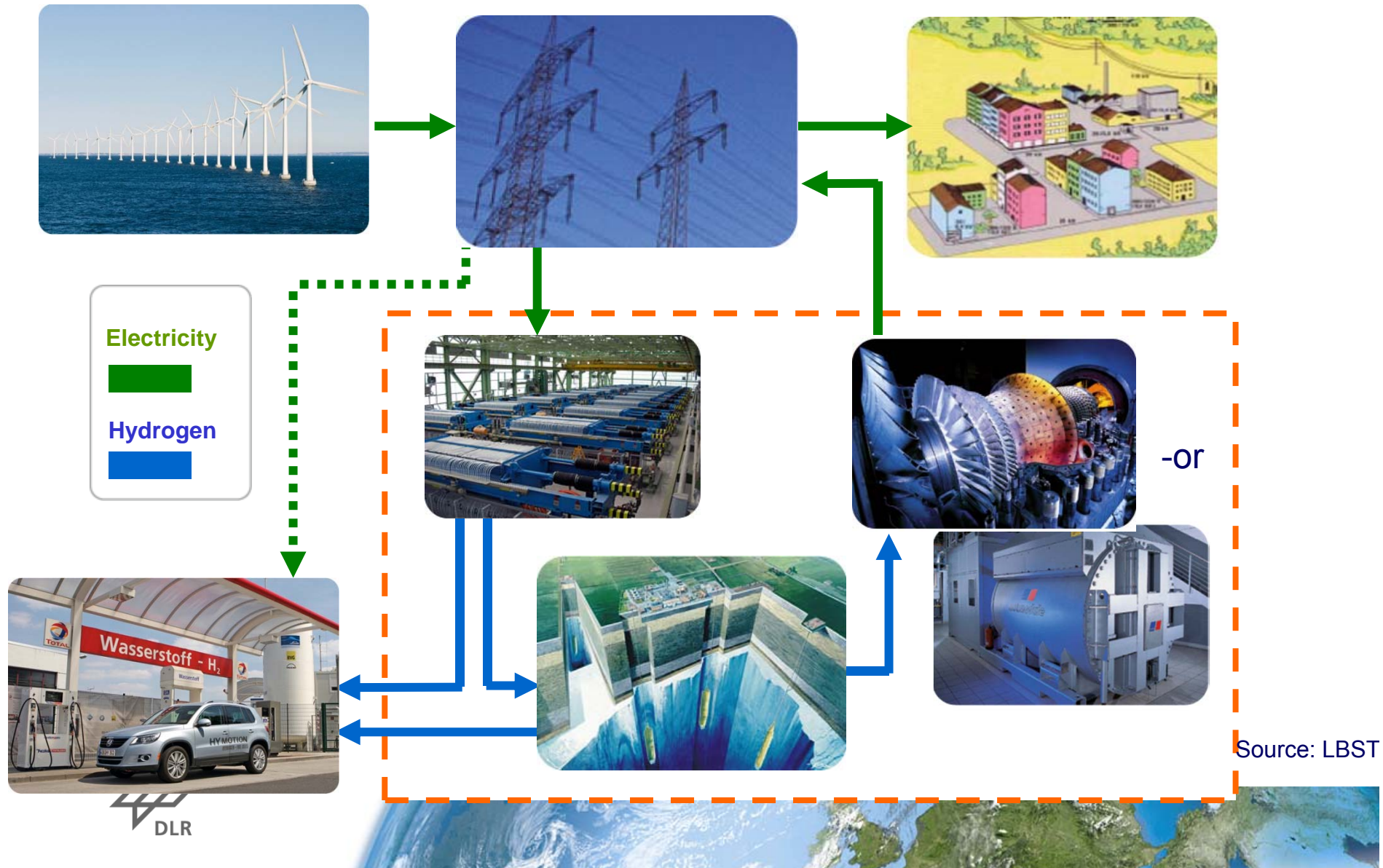
8 Mio. m³ entsprechen dem Volumen des größten deutschen Erdgaskavernenspeichers

Zum Vergleich: Pumpspeicher Goldisthal hat ein Speichervolumen von 12 Mio. m³

Quelle:LBST,VDE



# Wasserstoff als Speicheroption





## Ausgangstellung und Hintergrund

- Das Nationale Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie (NIP) unterstützt mit Mitteln des BMVBS und des BMWi die Marktvorbereitung dieser Technologien (Fokus: angewandte FuE und Demonstration) im Rahmen von spezifischen Förderprojekten.
- Wasserstoff als Kraftstoff im Verkehr ist ein zentrales Element im NIP. Mit dem Ziel der emissionsfreien Mobilität gilt es, die kommerzielle Wasserstoffherzeugung insbesondere aus erneuerbaren Energiequellen vorzubereiten.
- Die heutige Wasserstoff-Elektrolysetechnologie ist auf Leistungen von typischerweise einigen hundert Kilowatt (modular bis wenige Megawatt) beschränkt. Für die großtechnische Nutzung von Windstrom werden Leistungen von einigen Megawatt ( $> 5 - 10 \text{ MW}$ ) notwendig.
- Kommerzielle Großspeicher für Wasserstoff, die genügend Speicherkapazität für Wind-Elektrolyseur-Systeme mit mehr als 5 MW haben, sind derzeit nicht verfügbar. Die aussichtsreichste Option stellt die Nutzung von Kavernenspeichern dar, die für die Erdgasspeicherung etabliert sind.



# Herstellverfahren für Wasserstoff

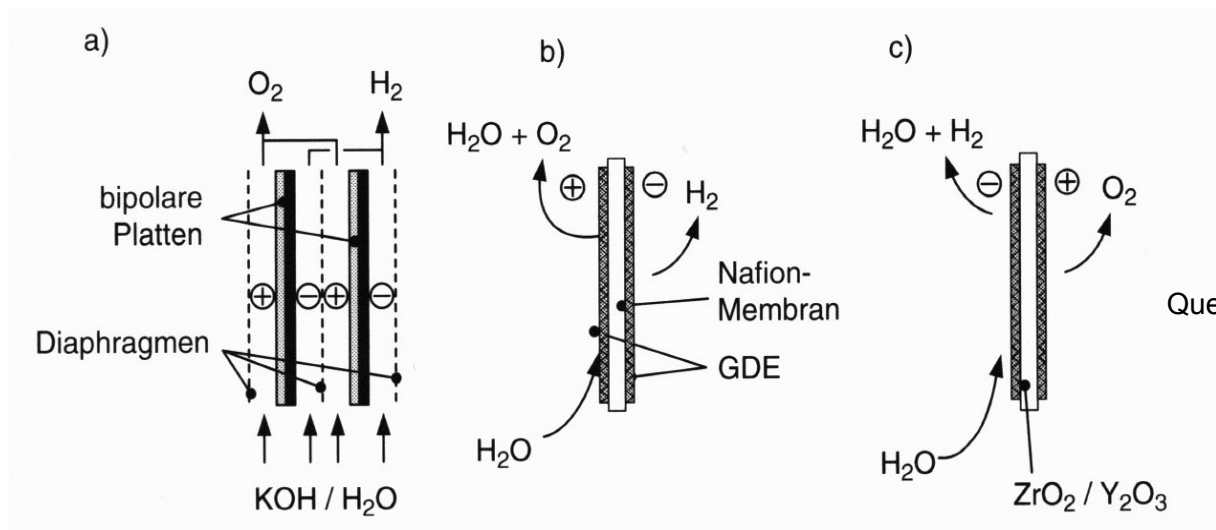
- **Alkalische Wasserelektrolyse**
  - konventionell
  - fortschrittlich
- **Membranelektrolyse**
- **Hochtemperatur-Elektrolyse**
- **Reformierung**
- **Kværner-Prozess**
- **Biomasse**

## **Herstellung mittels Wasserelektrolyse:**

Für einen Normkubikmeter Wasserstoff muss eine Energie von theoretisch  $3,54 \text{ kWh}_{\text{el}}$  aufgewendet werden; das entspricht dem Brennwert von Wasserstoff

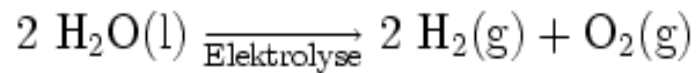


# Verschiedene Verfahren zur Wasserelektrolyse



Quelle: V.M. Schmidt, Elektrochemische Verfahrenstechnik

## Leitungsmechanismen:



Alkalische Elektrolyse

OH<sup>-</sup>-ionenleitender flüssiger Elektrolyt  
typisch 80 ° C

Membranelektrolyse

H<sup>+</sup>-ionenleitende Membran  
bei 100° C (Nafion beständig bis ca. 120° C)

HT-Dampfelektrolyse

O<sup>2-</sup>-leitender Festelektrolyt  
800 – 900 ° C



## Vergleich der verschiedenen Elektrolyseverfahren zur Wasserstoffbereitstellung

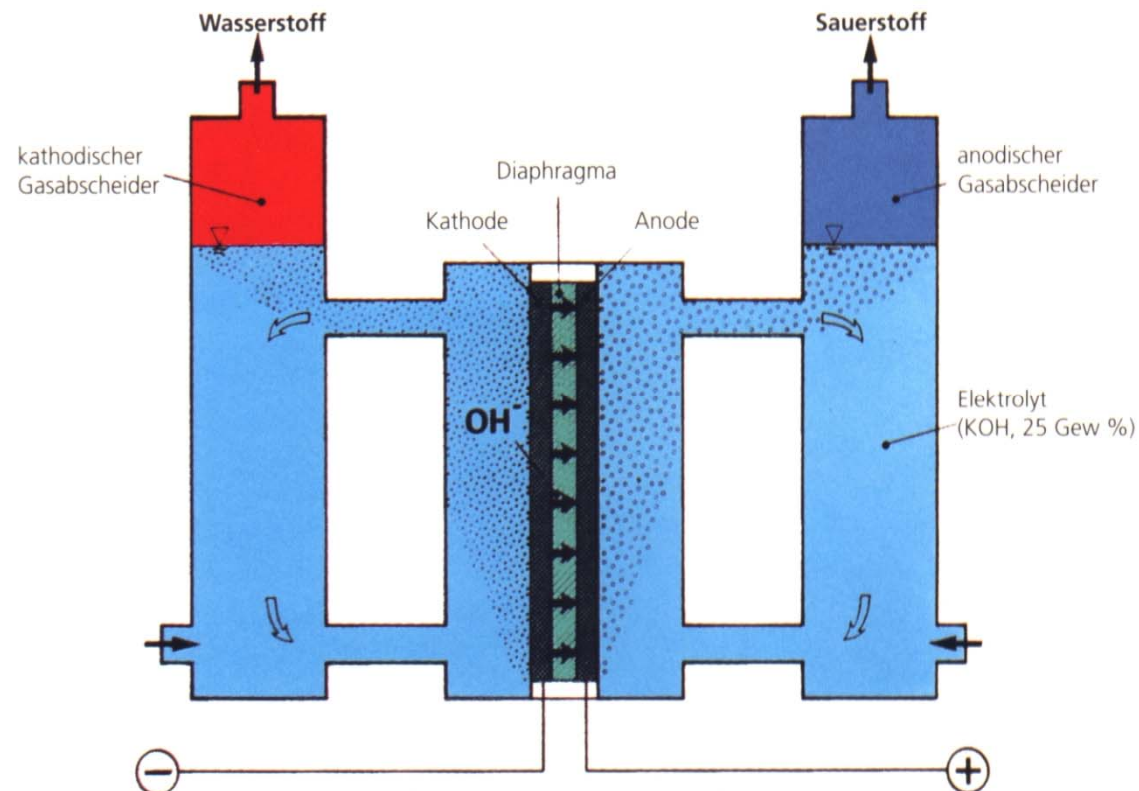
Parameter	Einheit	Alkalische Elektrolyse	Fortgeschr. Alkalische Elektrolyse	Membran-Elektrolyse	HT-Elektrolyse (autotherm)	HT-Elektrolyse (allotherm)
Temperatur	°C	80	<b>90-120</b>	120	900	900
Druck	bar	15	<b>30</b>	30	20	20
Elektrische Energie	kWh <sub>el</sub> /Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	4,6	<b>4,0</b>	4,0	3,2	2,6
NT-Wärme	kWh <sub>th</sub> /Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>				0,6	0,6
HT-Wärme	kWh <sub>th</sub> /Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>					0,5
Primärenergie*	kWh/Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	12,8	<b>11,1</b>	11,1	9,6	8,6

\*  $\eta_{el} = 36 \%$ ,  $\eta_{th} = 90 \%$ ,  $\eta_{Erdgas} = 90 \%$  (1 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> = 3 kWh (Hu))

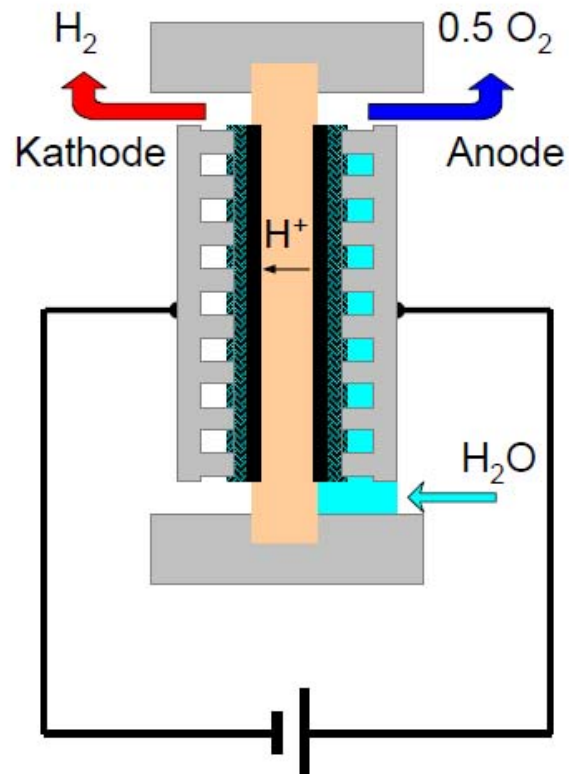




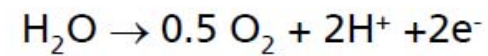
# Funktionsprinzip einer alkalischen Elektrolysezelle



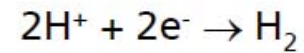
## Funktionsprinzip PEM-Elektrolyse



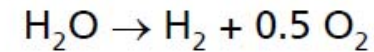
Anodenreaktion:



Kathodenreaktion:



Gesamtreaktion:



- Endotherme Reaktion
- Reversible Zellspannung:  $V_{\text{rev}} = 1,23 \text{ V}$



# Vor- und Nachteile der PEM-Elektrolyse

## Vorteile

- Keine heiße und hochkonzentrierte Alkalikreisläufe; Elektrolyt ist Feststoffmembran
- Kompakte Bauweise, einfacher Systemaufbau
- Hohe Stromdichte/Leistungsdichte/Zellwirkungsgrad
- Erzeugung hochreinen Wasserstoffs (99,999%) ohne aufwändige Nachreinigung
- Stufenloser Betrieb von 0-100% Last; schnelle Reaktion im Sekundenbereich auf Lastanforderungen (gut koppelbar mit erneuerbarer Energie)

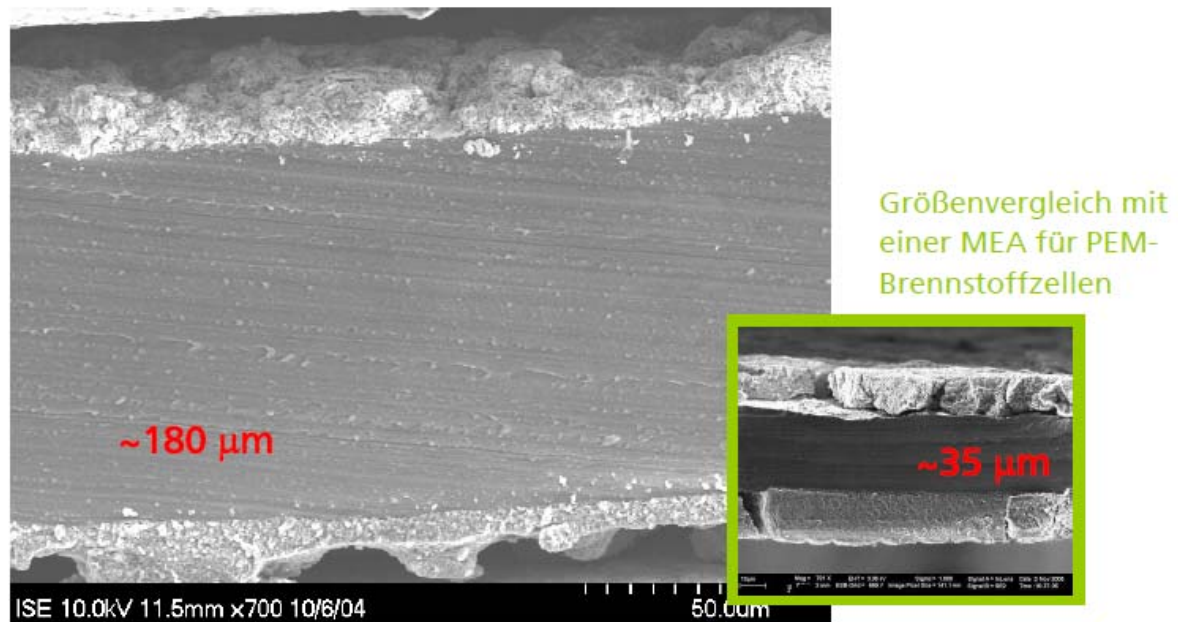
## Nachteile

- Junge Technologie, technisch nicht so ausgereift wie alkalische Elektrolyse
- Anlagengröße bisher auf etwa 100 kW beschränkt
- Höhere Kosten



## Membran-Elektroden-Einheit (MEA)

- Membran: Nafion 117
- Dicke:  $\sim 180 \mu\text{m}$
- Beidseitig mit Katalysator beschichtet
- Kathode: Pt ( $2,0 \text{ mg/cm}^2$ )
- Anode: Ir ( $2,0 \text{ mg/cm}^2$ )
- Verschiedene Herstellungsverfahren



Querschnitt einer Elektrolyse-MEA (Fraunhofer ISE)





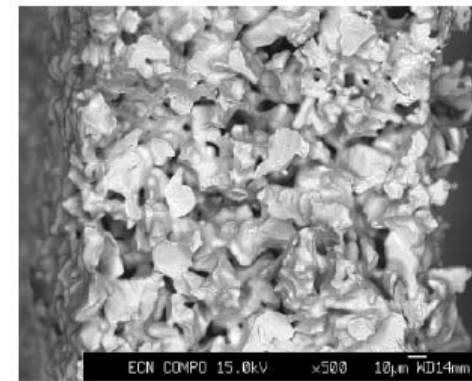
# Stand der Technik PEM-Elektrolyse

## Stromverteiler

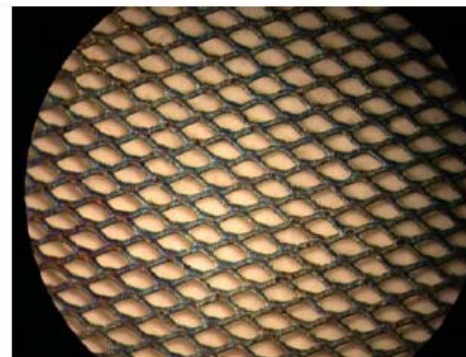
- H<sub>2</sub>-Seite:  
Graphit basierte GDL's  
(PEM-Brennstoffzellen)
  - O<sub>2</sub>-Seite:  
häufig Ti-basierte Filze,  
Schäume, Streckmetalle
- Teuer!
- Hohe mechanische Beanspruchung der GDL



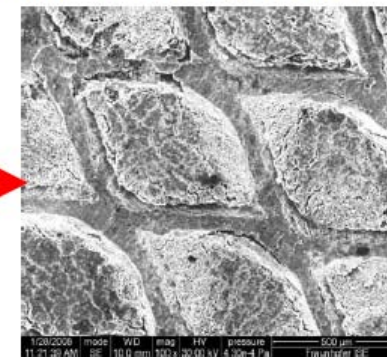
*Bekeart Bekinit Sintered Ti felt*



*ECN made sintered Ti powder*



*Ti expanded metal*



*Damaged MEA*



# Entwicklungsbedarf bei der PEM-Elektrolyse aus Sicht des DLR

## ▪ Verfahren

- Robustere und wartungsfreiere Systemkonfiguration
- Optimierung der Herstelltechnik von Schlüsselkomponenten
- Anlagensicherheit (u. a. im intermittierenden Betrieb)
- Größere Toleranz gegenüber Rohwasserqualität

## ▪ Materialien

- Korrosionsbeständigkeit
- Verbesserte elektrochemische Eigenschaften (red. Überspannung)
- bessere Effizienz (Temperatur- ( $\leq 150^\circ \text{C}$ ) und Druckerhöhung (30 bar), Differenzdruckfestigkeit, ...)
- Verständnis des Degradationsverhaltens
- Maßnahmen zur Erhöhung der Langzeitstabilität



# Entwicklungsbedarf bei der PEM-Elektrolyse aus Sicht des DLR

## ■ Design

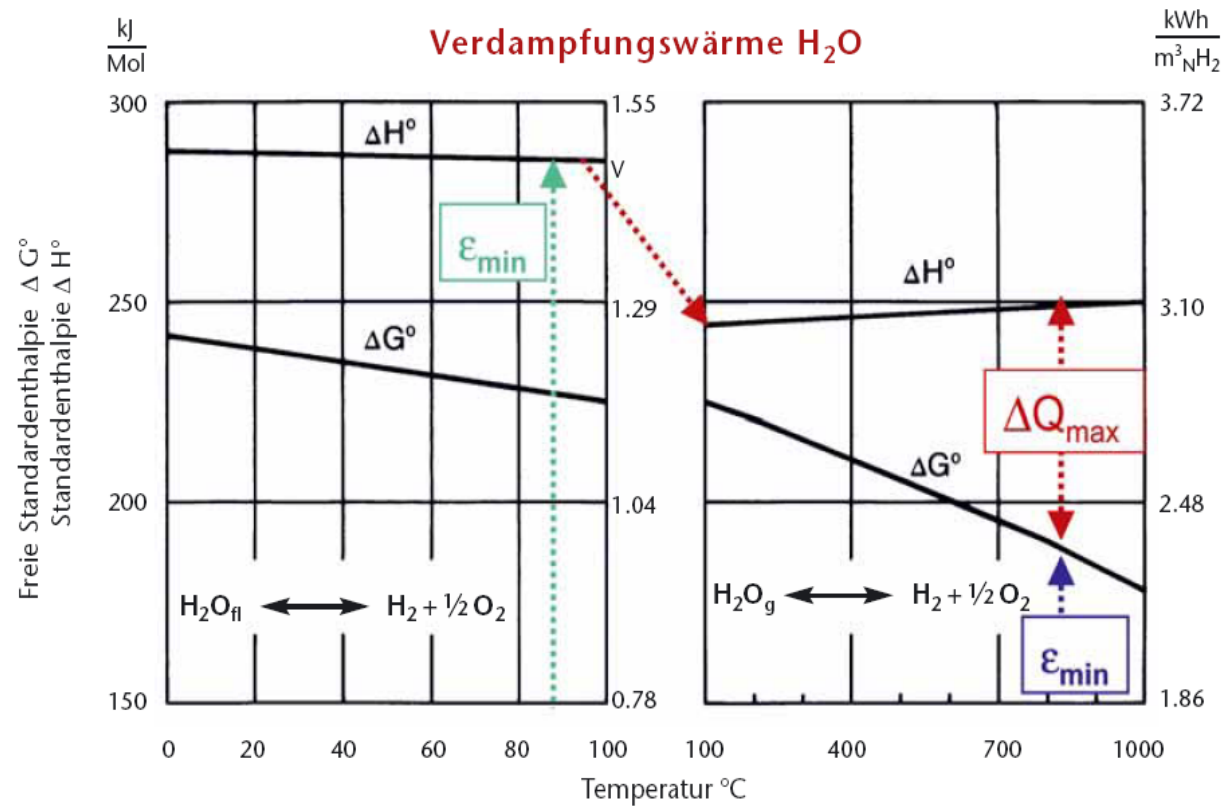
- Höhere H<sub>2</sub>- Produktionsmenge („up-scaling“)
- Anpassung an Applikationsbedarf

## ■ Produktion

- Qualitätserhöhung des Produktgases im dynamischen Betrieb
- Optimierung und Standardisierung der Produktionsabläufe
- Engere Zusammenarbeit zwischen Forschung und Industrie
- Senkung der Investitions- und Betriebskosten durch verbesserte Funktionsintegration
- Abstimmung auf Gegebenheiten der Wasserstoffspeichertechnik



# Thermodynamik der Elektrolysereaktion

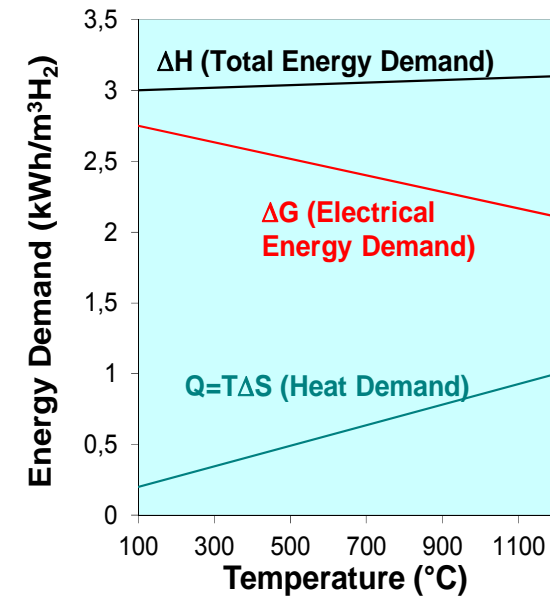
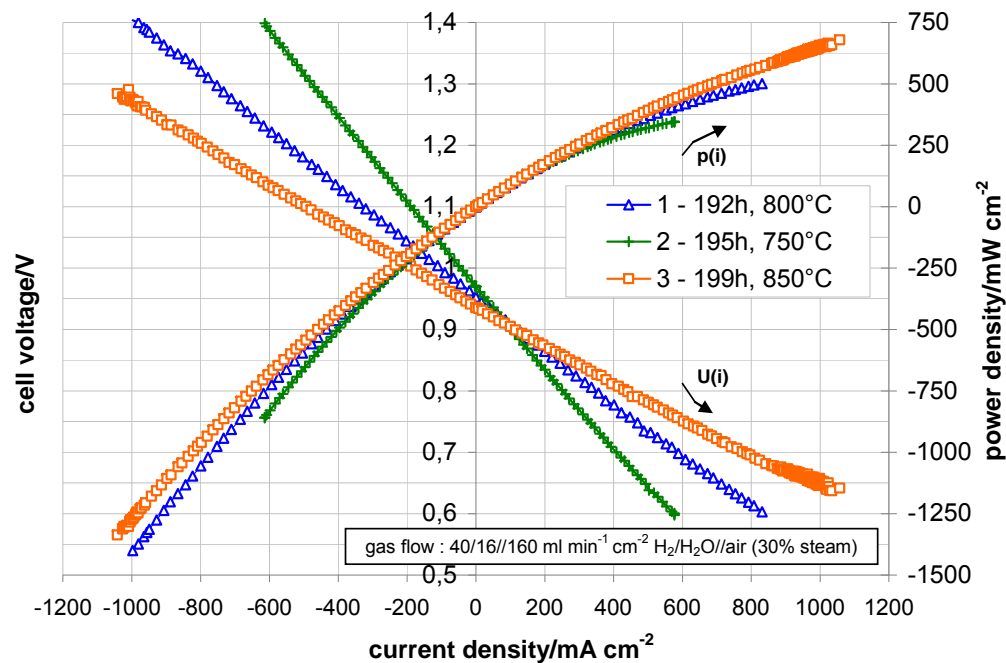


Quelle: Schnurnberger, W., Wittstadt, U. and Janßen, H. (2004) Wasserspaltung mit Strom und Wärme. In: Themenheft 2004: Wasserstoff und Brennstoffzellen - Energieforschung im Verbund, url: [http://www.fv-sonnenenergie.de/publikationen/gesamt\\_07.pdf](http://www.fv-sonnenenergie.de/publikationen/gesamt_07.pdf).





# Hochtemperaturolektrolyse-Einzelzelle, basierend auf DLR Metall-getragenem Konzept



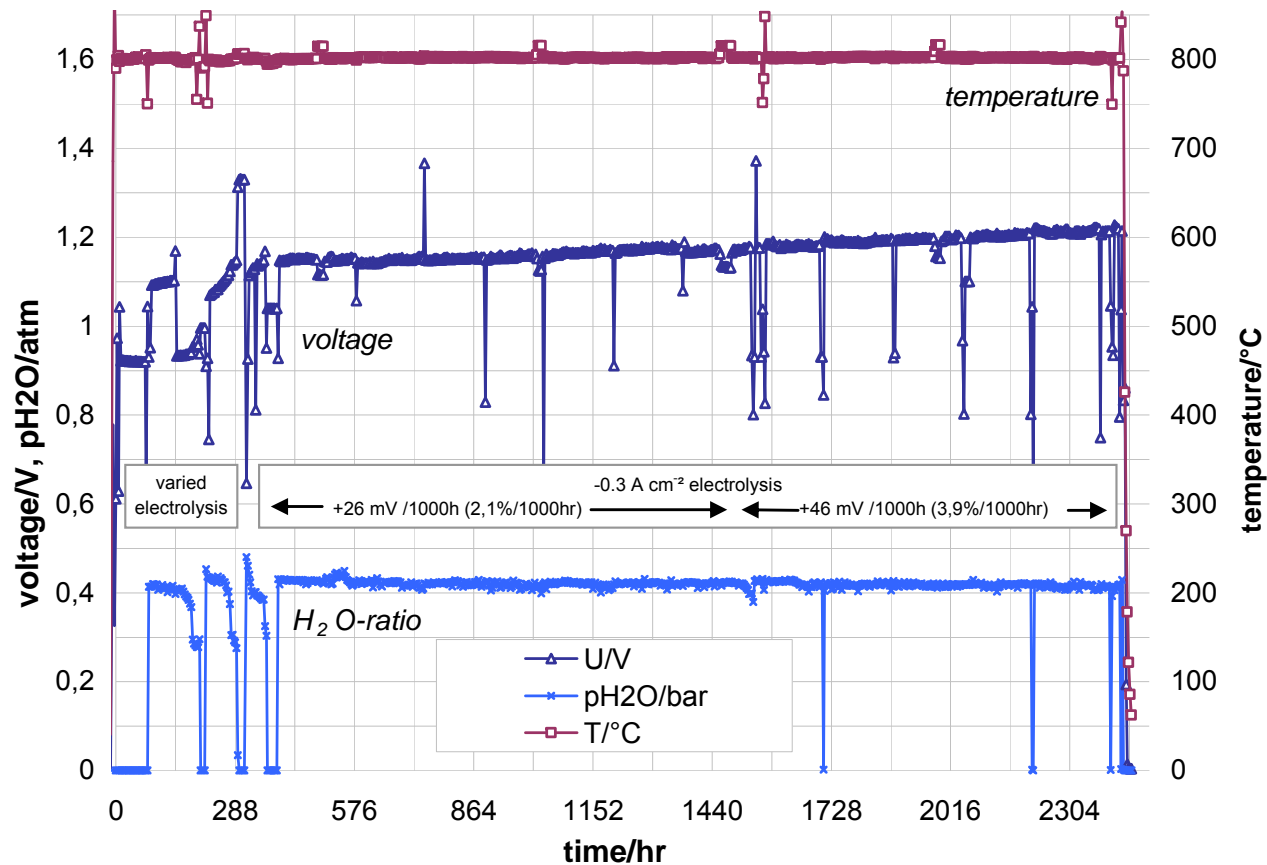
- Hohe Leistungsdichten
- Hochskalierung notwendig
- Erste Messungen an Stacks

Hohe Effizienz, falls Wärmequellen zur Verfügung stehen

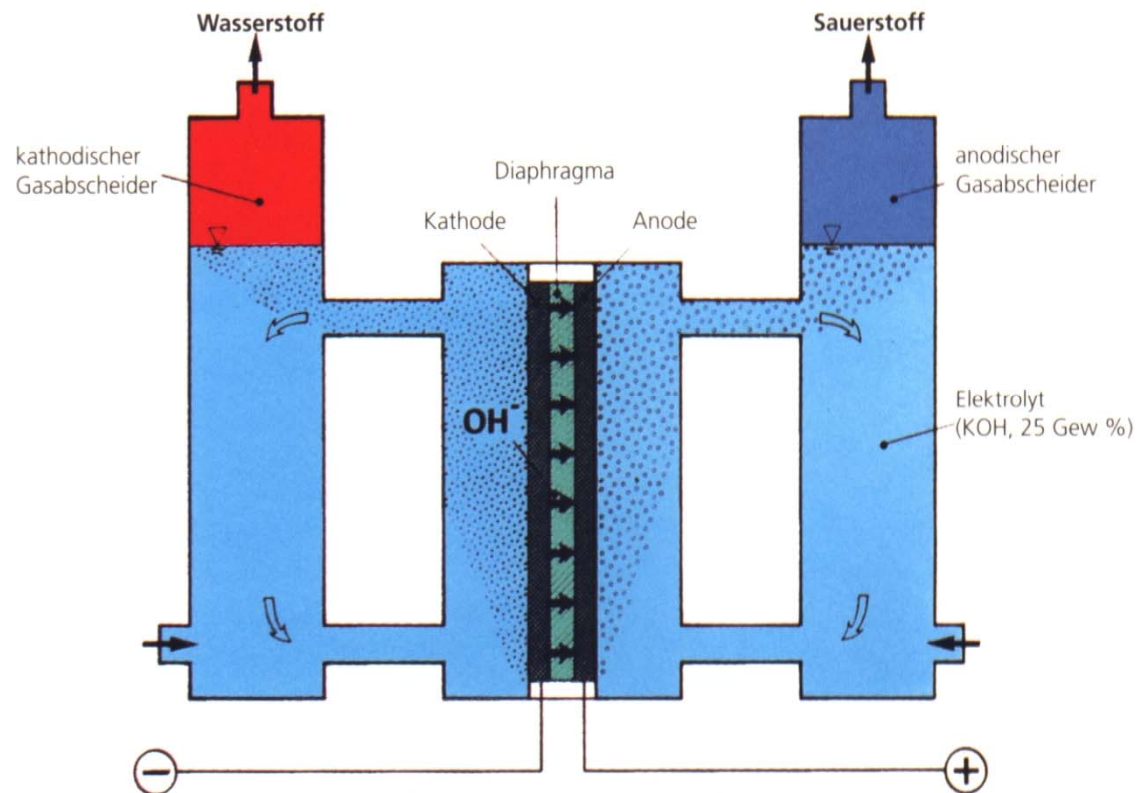
Noch hohe Degradationsraten ( ca. 3-5 % / 1000 h im Stack)



# Langzeitverhalten einer HT-Elektrolysezelle des DLR



# Funktionsprinzip einer alkalischen Elektrolysezelle



# Alkalische Wasserelektrolyse

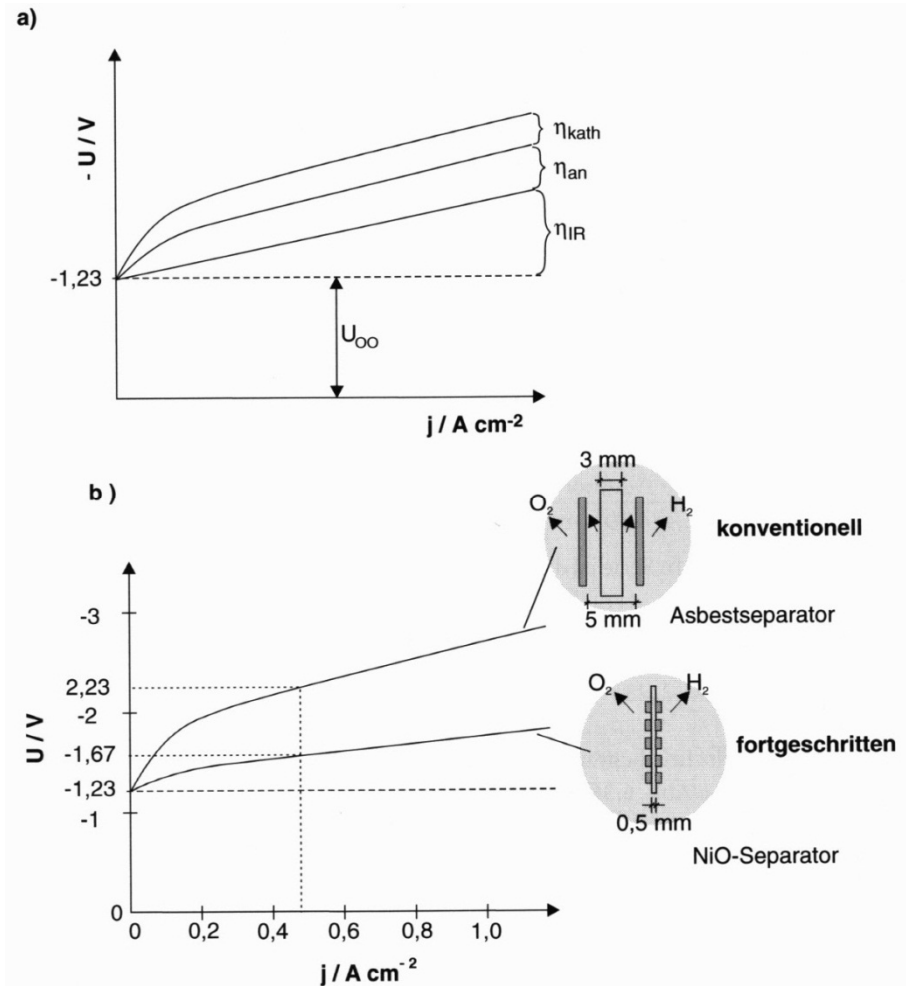
## Verluste bei der Wasserelektrolyse

Anode  
Kathode  
ohmscher Widerstand

## Zellspannungen bei verschied. Bauformen

Konventionell  
Zero Gap

Quelle: V.M. Schmidt,  
Elektrochemische Verfahrenstechnik



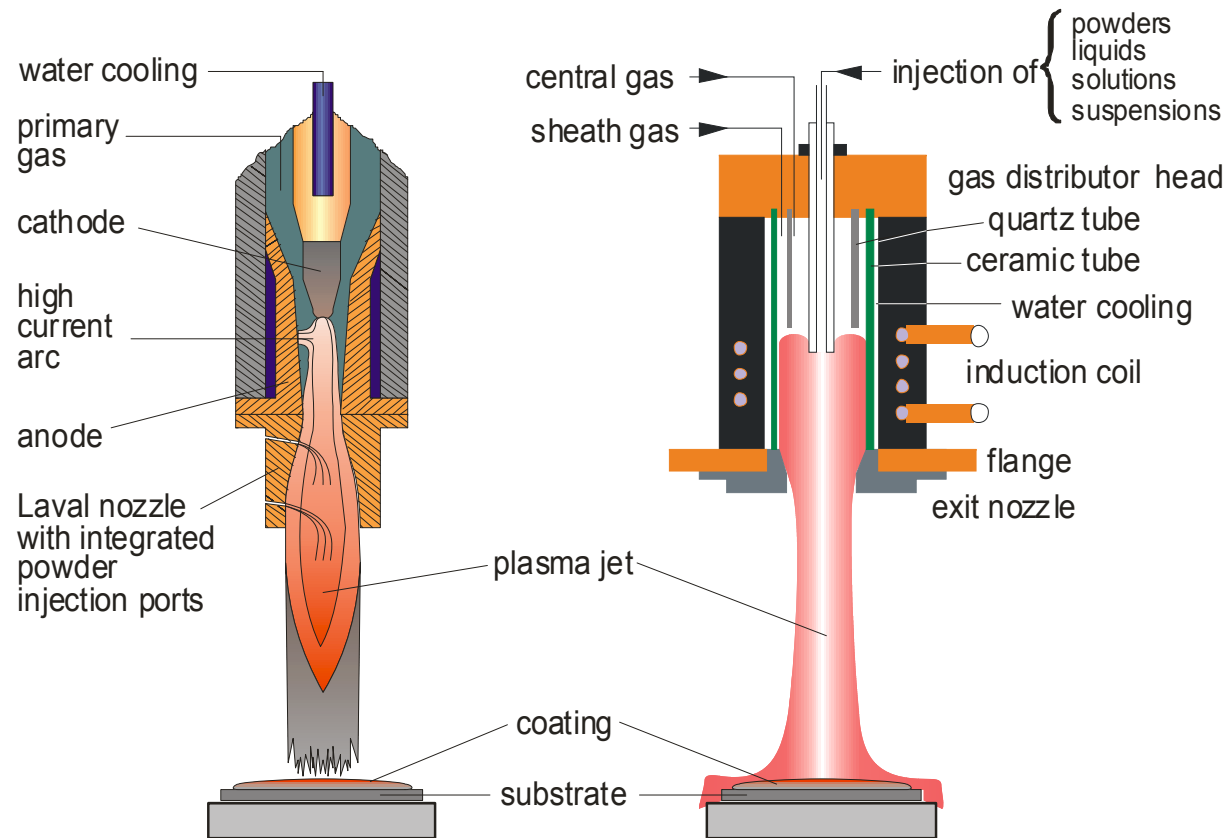


## Alkalische Wasserelektrolyse mit VPS-Elektroden auf Basis von Raney-Nickel

- Durch Auslaugen des Al-Anteils in NiAl-Legierungen (Raney-Nickel) können katalytisch aktive Elektroden mit hoher spez. Oberfläche hergestellt werden.
- Durch Zusatz von Mo in der „Raney-Legierung“ kann die katalytische Aktivität der Kathode verbessert und die Langzeitstabilität im intermittierenden Betrieb erhöht werden. Dadurch „Korrosionsschutz“ (Opfer) der Kathode im Abschaltzustand, d.h. Potenzialerhaltung ist nicht erforderlich.
- Ni(Al)Mo-Kathoden zeigen Effizienzsteigerung von ca. 15% gegenüber Standardkathoden.
- Für die Anode wird eine Matrixelektrode aus NiAl (Raney-Nickel) und Co-Spinell ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) als Elektrokatalysator für die  $\text{O}_2$ -Entwicklung verwendet, wodurch eine weitere Energieabsenkung erreicht wird.



## Prinzip des DC- und HF-Plasmaspritzens

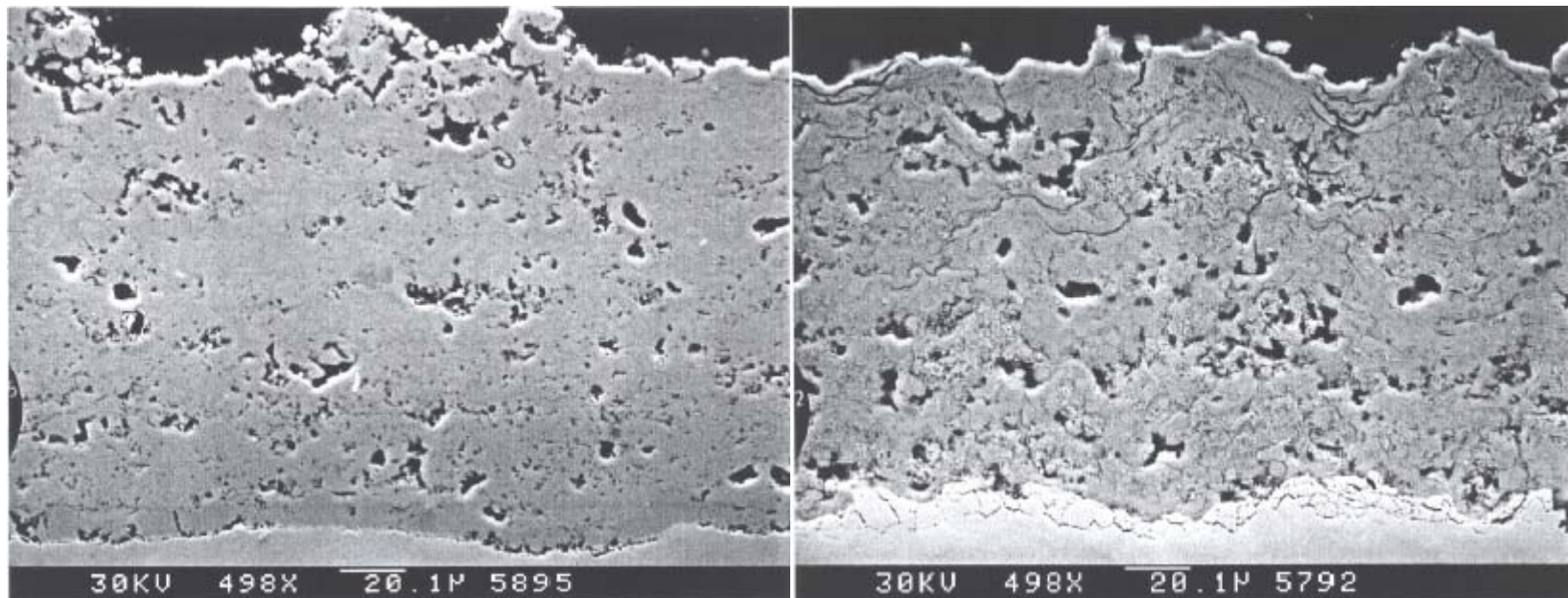


# Vakuumplasmaspritzverfahren des DLR



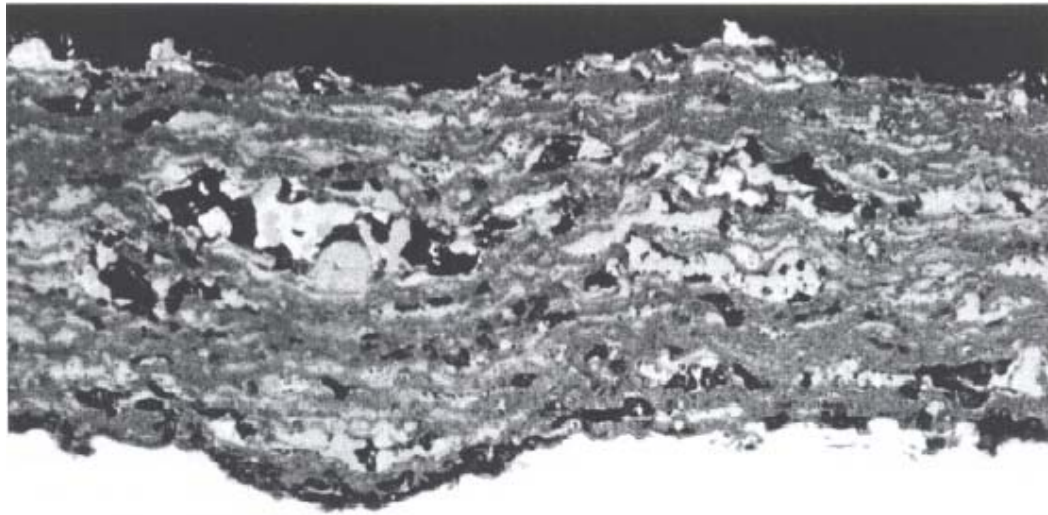
## Elektrodenentwicklung für Kathode

NiAlMo-Legierung als Elektrokatalysator für H<sub>2</sub>-Entwicklung



REM-Aufnahmen eines metallographischen Querschliffs einer VPS-Raney Nickel-Kathode vor (links) und nach dem Aktivierungsschritt (rechts)

## Elektrodenentwicklung für Anode



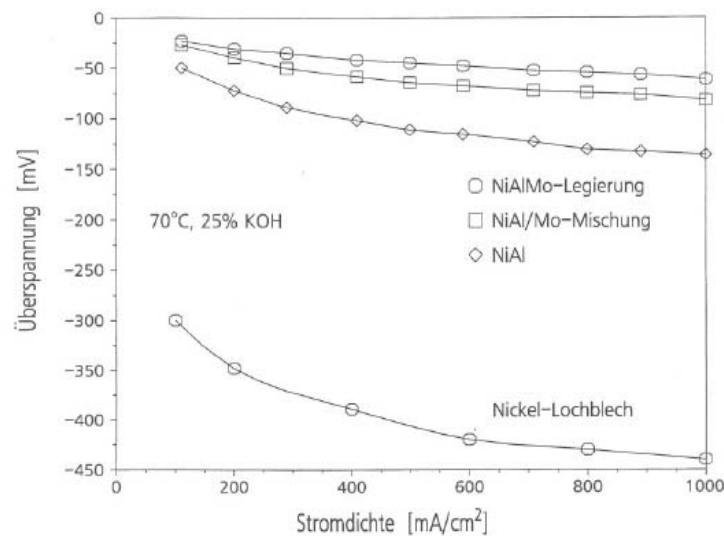
Metallographischer Querschliff einer VPS-NiAl/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Matrixverbundanode



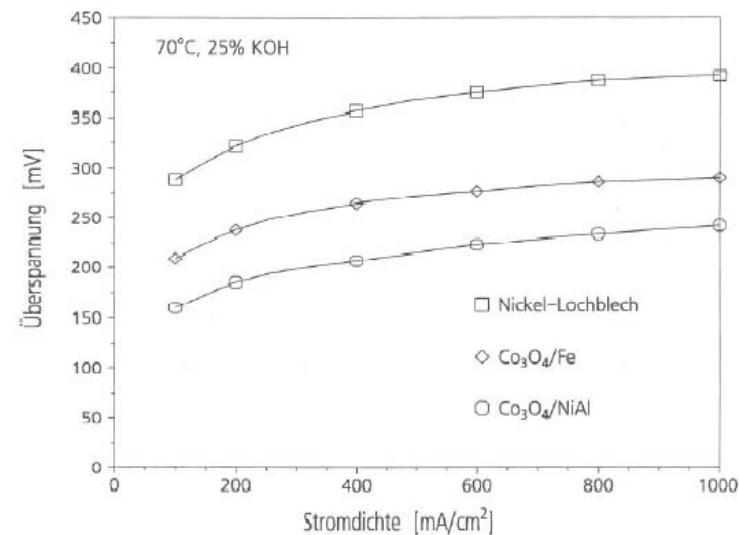
# Verminderung der Verluste durch Aktivierung der Elektroden mittels Plasma-Beschichtung

IR-freie Stromdichte/Überspannung-Kennlinien verschiedener VPS-Raney-Nickel-Matrixverbünde im Vergleich zu einer unbeschichteten Ni-Elektrode

Kathode

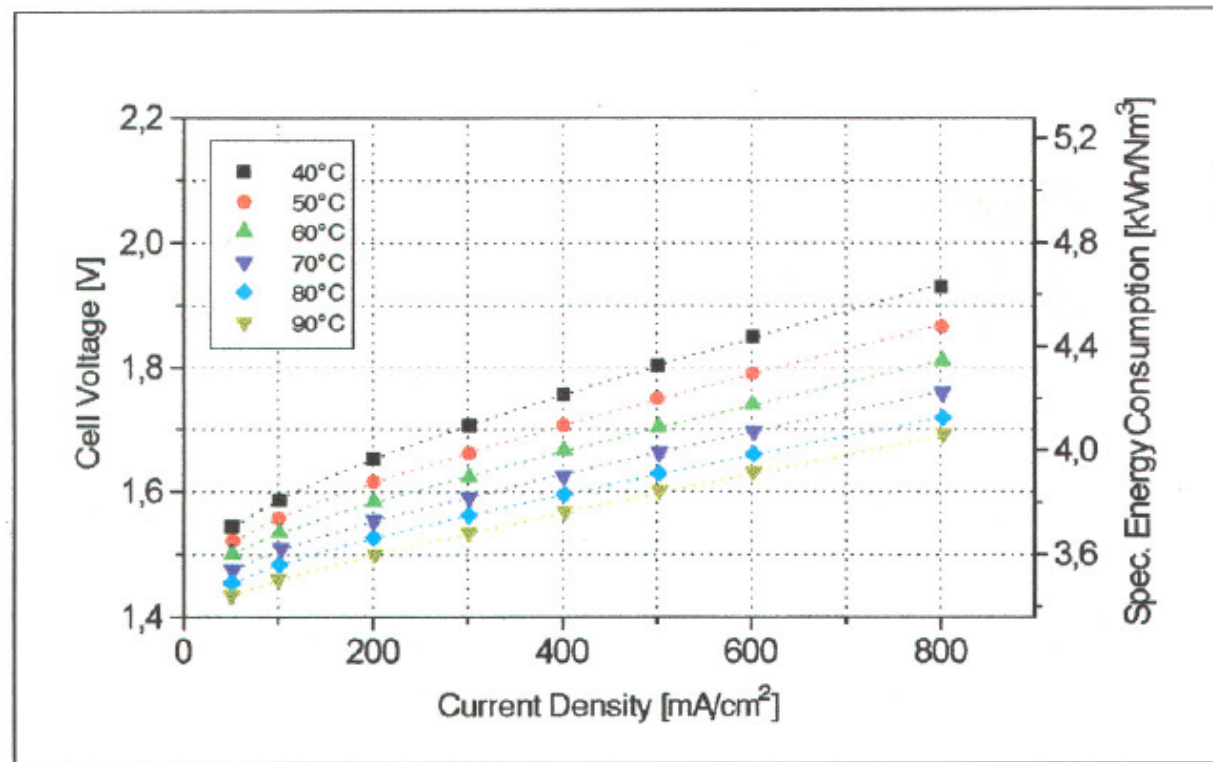


Anode

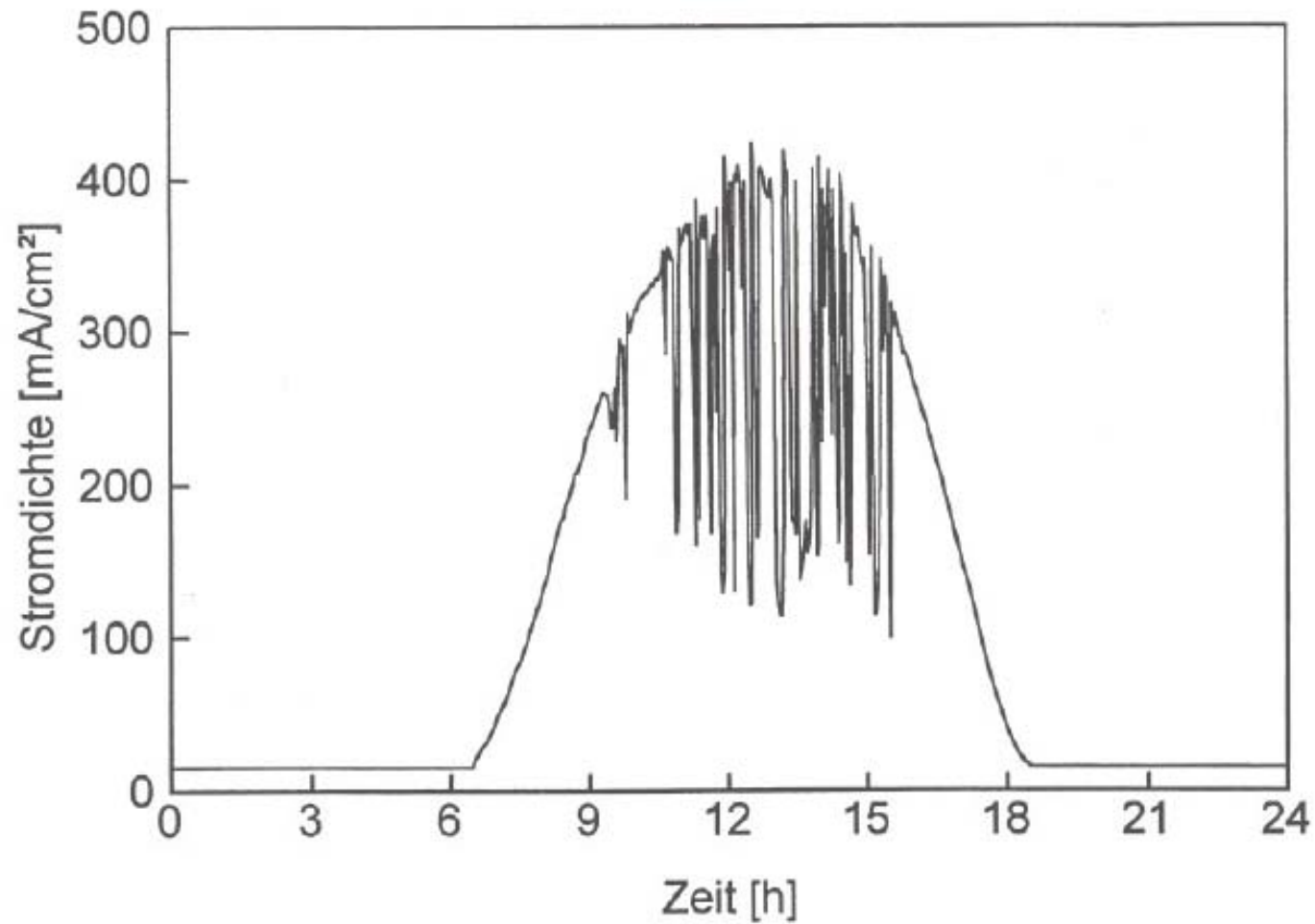


## Elektrodenentwicklung (250 cm<sup>2</sup>)

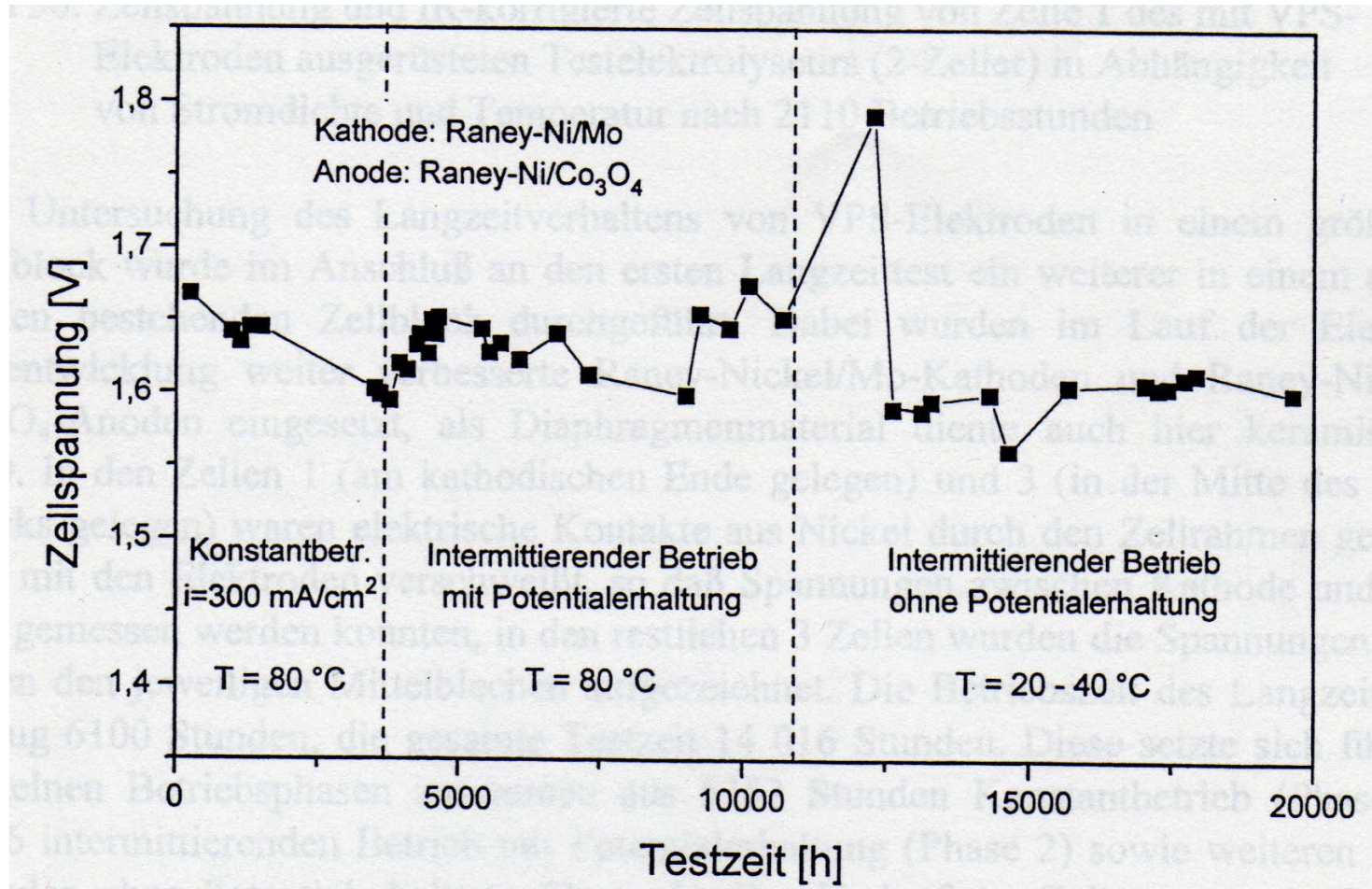
U-i-Kennlinien und spezifischer Energieverbrauch einer Zelle mit VPS-Elektroden und PSU-Diaphragma bei Betriebstemperaturen zwischen 40 und 90° C (aktive Elektrodenfläche: 250 cm<sup>2</sup>, p =1 bar)



## Verwendetes Stromprofil eines Solaren Tages

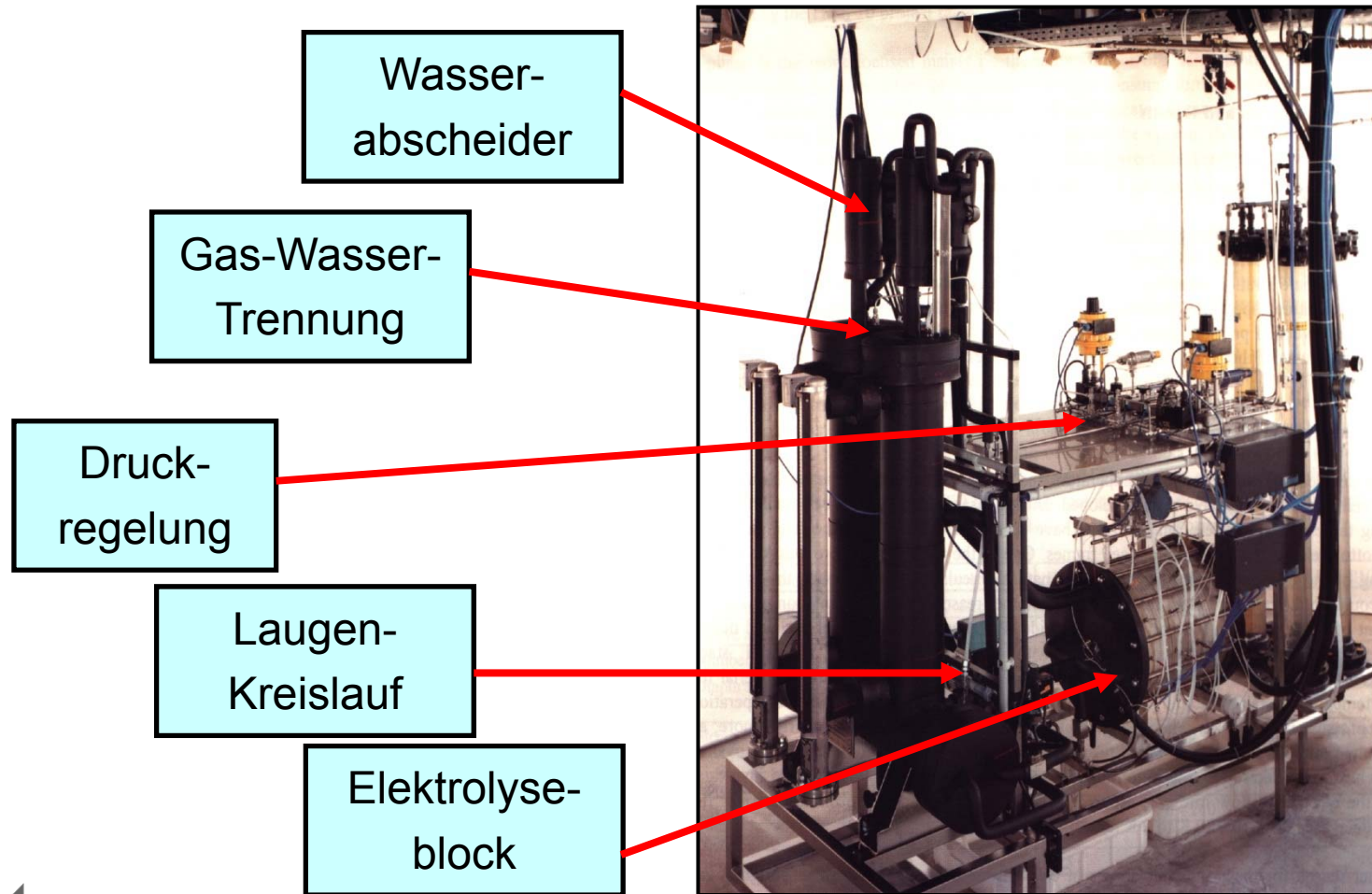


## Langzeittest mit VPS-Elektroden (250 cm<sup>2</sup>)





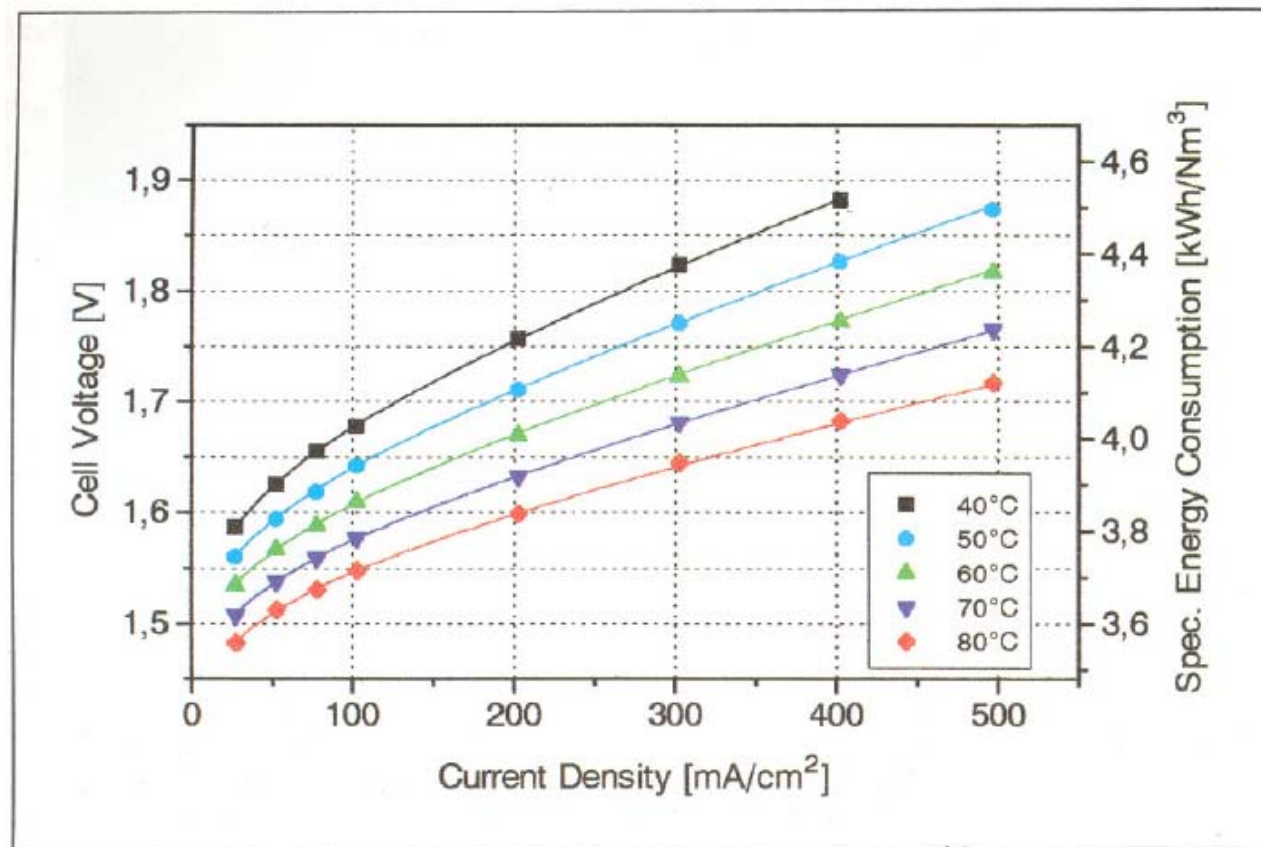
## Fortschrittlicher alkalischer 10 kW<sub>e</sub> Druck-Elektrolyseur



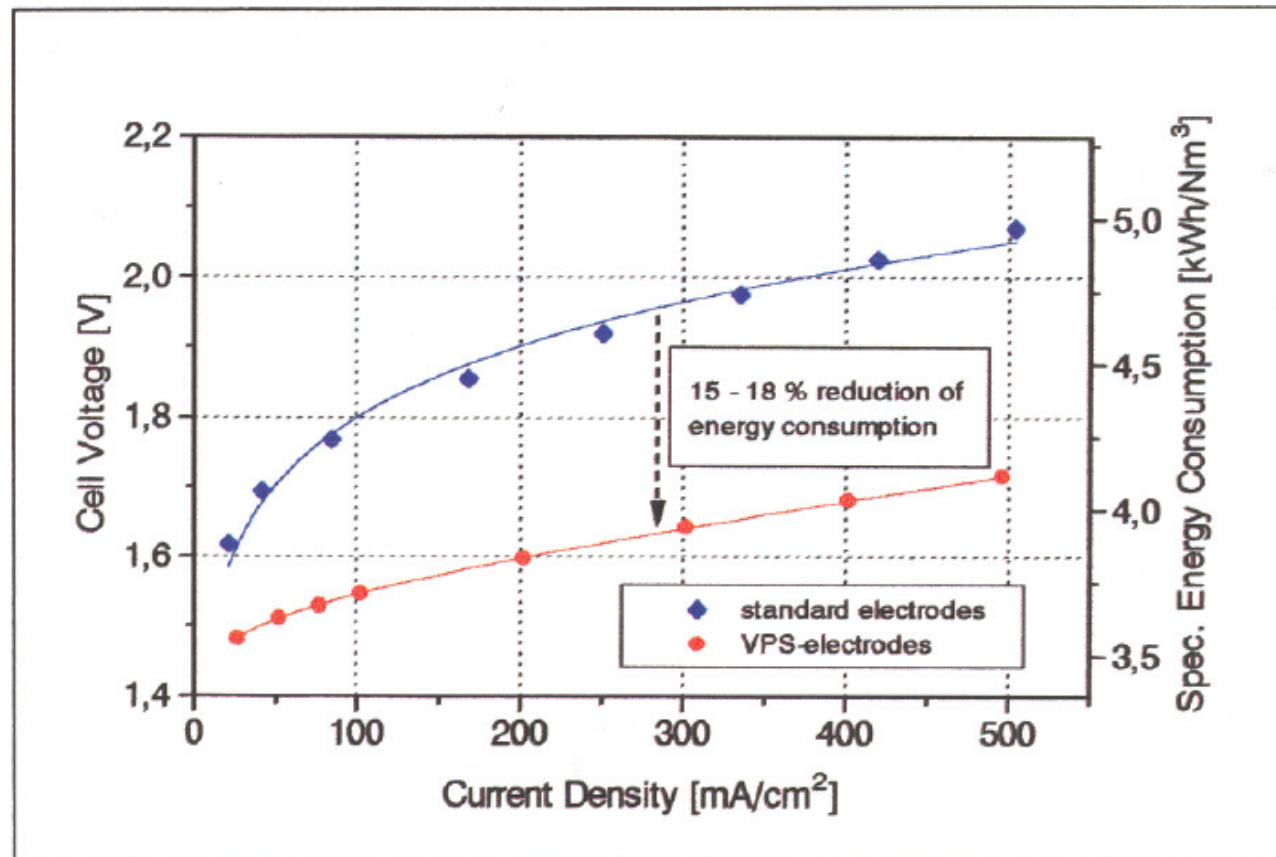


## Elektrodenentwicklung (600 cm<sup>2</sup>)

U-i-Kennlinien und spezifischer Energieverbrauch einer Zelle mit VPS-Elektroden für Betriebstemperaturen zwischen 40 und 80° C (aktive Elektrodenfläche: 600 cm<sup>2</sup>, p = 5 bar)

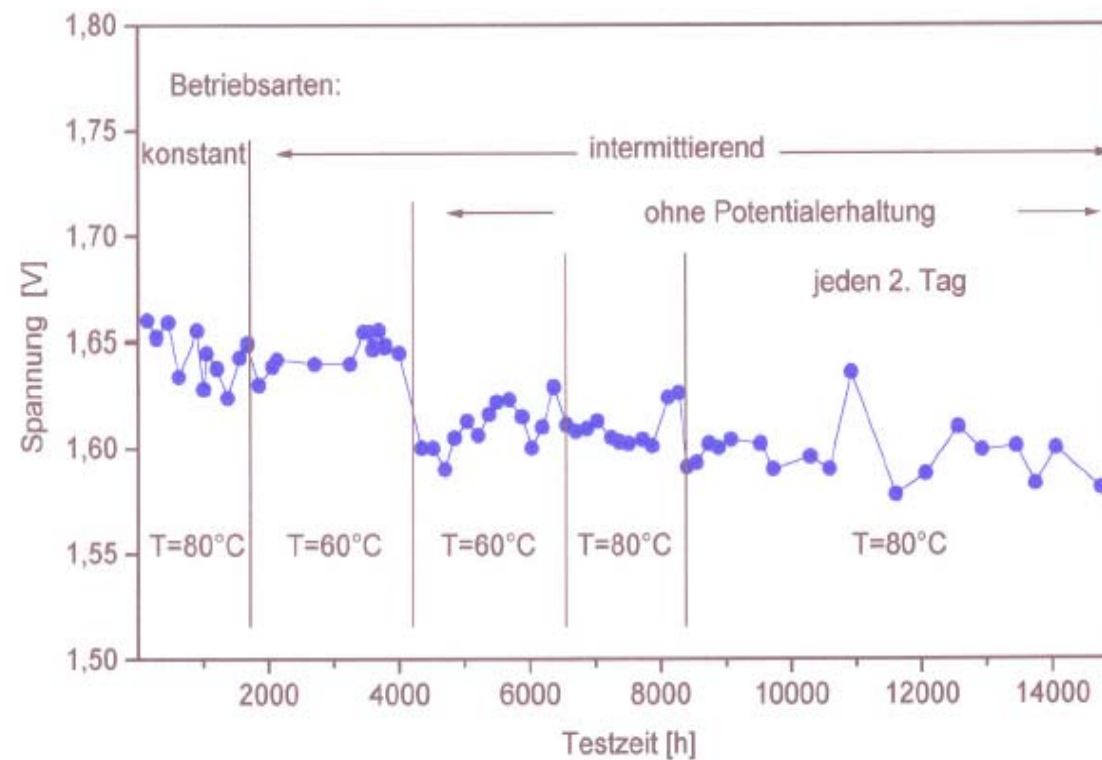


## Vergleich Standardelektroden mit aktivierten VPS-Elektroden bei 80 ° C Betriebstemperatur



# Langzeitmessung eines mit VPS-Elektroden ausgerüsteten 10 kW-Elektrolyseurs

Referenzbedingungen:  $i = 300 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T = 60/80^\circ \text{ C}$ ,  $p = 5 \text{ bar}_{\text{abs}}$



# Projekt HYSOLAR – Hydrogen from solar energy

## Deutsch – Saudi-Arabisches Projekt zur solaren Wasserstofferzeugung

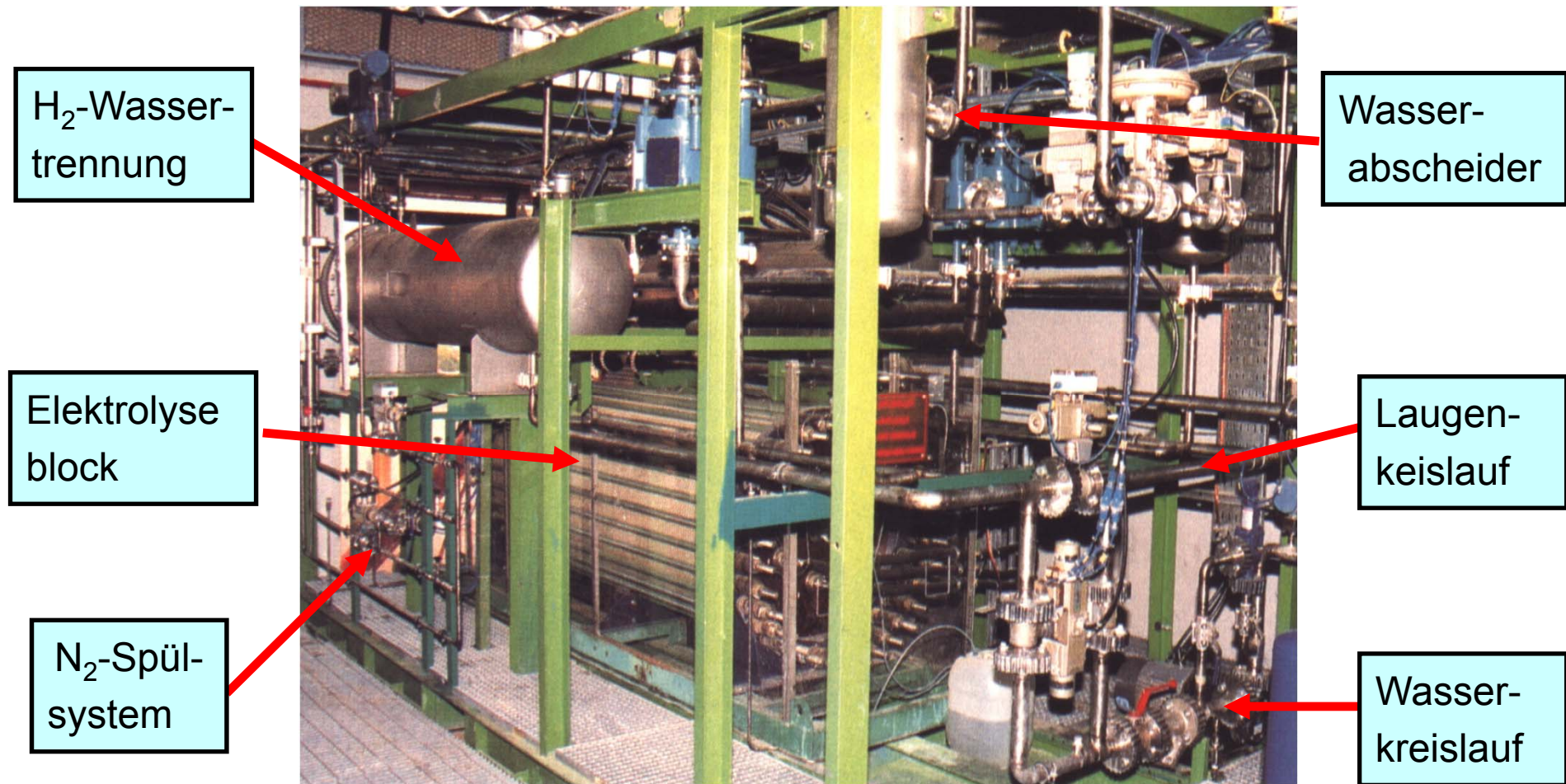
Aufbau von Forschungs- und  
Demonstrationsanlagen zu:

- Wasserstoffherstellung (350 kW in Riad, 10 kW in Stuttgart)
- Wasserstoffnutzung (Wasserstoff-Verbrennungsmotoren, AFC, PAFC, katalytische Wasserstoffbrenner)
- Gesamtwirkungsgrad: 5,2 %,  
Wirkungsgrad PV-Anlage: 8,1 %,  
Wirkungsgrad Elektrolyseur: 80,0 %





## Alkalischer 0,5 MW<sub>N</sub>- Druckelektrolyseur

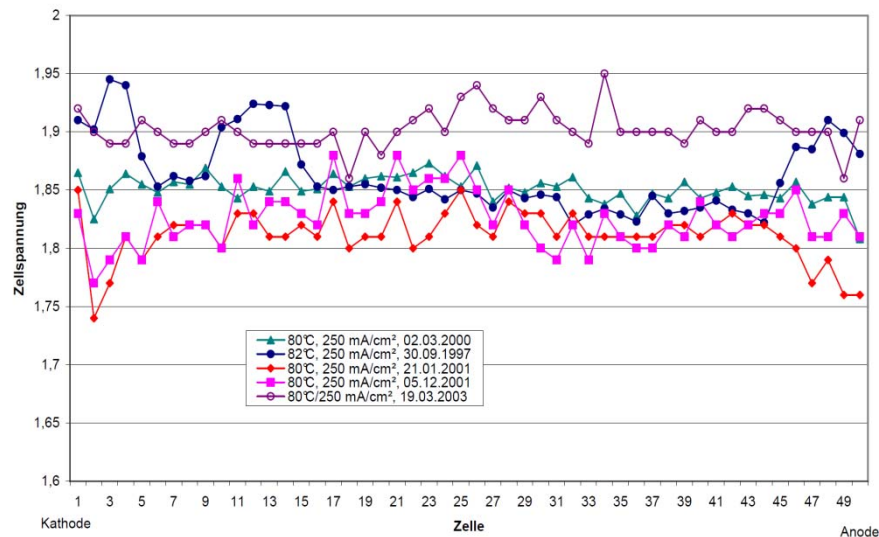




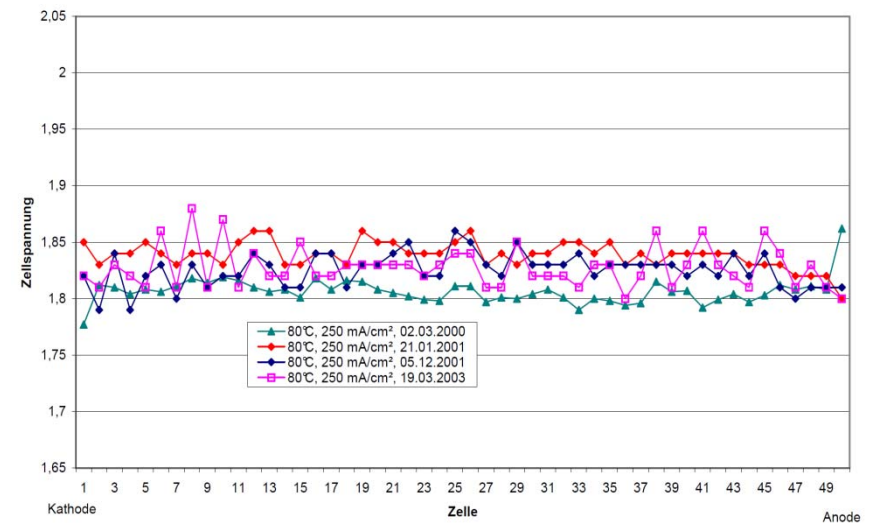
# Erfahrungen im industriellen Einsatz, basierend auf Elektrolyseuren der Firma Hydrotechnik

- 7 × 300 kW-Elektrolyseure wurden von HYDROTECHNIK GmbH mit Kathodenbeschichtungen an einen Kunden im Bereich Metallurgie geliefert
- Ein Elektrolyseur fiel nach 5 Jahren aufgrund von starker Korrosion aus
- 6 Elektrolyseure wurden bis zu 10 Jahren betrieben

Zellspannungen MP D2 1997-2003



Zellspannungen MP C2 2000-2003



# Vorschläge für F&E-Schwerpunkte

## **EFFIZIENZ**

Verbesserte Materialien im Rahmen und Membranbereich

- Betriebstemperaturerhöhung bis 150° C
- Druckerhöhung bis 30 bar,
- Minimierung des ionischen Widerstandes
- Erhöhung der Differenzdruckfestigkeit

## **KOSTEN**

Vereinfachung der verfahrenstechnischen Systemperipherie

- Einsatz von Kunststoffen
- Reduktion der Komponentenzahl
- Funktionsintegration

## **EINSATZBEREICH**

Erhöhung der Produktgasqualität im dynamischen Betrieb

Erhöhung der Toleranz gegenüber der Rohwasserqualität

Nutzung von Salzwasser, Brackwasser, stark belastetem Wasser

## **AUTONOMITÄT**

Netzunabhängigkeit des Anlagenbetriebs

- Anlagenbetrieb komplett aus dem Primärenergieangebot

## **BETRIEBSKOSTEN**

Betriebsautomatisierung

## **LIEFERBARKEIT**

Industrialisierung der Ergebnisse



## Zusammenfassung

- Wasserstoffherstellung mittels Elektrolyse ist aufgrund ihrer Flexibilität, Dynamik und Modularität am besten geeignet für die Kopplung mit fluktuierender Windenergie oder Solarenergie.
- Herstellung mittels Elektrolyse ist ein im Vergleich zu der Herstellung aus Erdgas teures Verfahren.
- Sowohl alkalische Wasserelektrolyse als auch die PEM-Wasserelektrolyse erfüllen die Anforderungen des intermittierenden Betriebes; die alkalische Technologie ist erprobt im MW-Maßstab und hat Robustheit im „realen“ Industriebetrieb bewiesen.
- Die PEM-Elektrolyse und die HT-Dampfelektrolyse haben größeres Potenzial bezüglich Effizienzsteigerung, sind aber in ihrer Reife noch beträchtlich hinter der alkalischen Elektrolyse, insbesondere was Anlagengrößen und Kosten angeht.

